

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-258520  
(43)Date of publication of application : 11.09.2002

---

(51)Int.CI. G03G 9/08

---

(21)Application number : 2001-053872 (71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD  
(22)Date of filing : 28.02.2001 (72)Inventor : NAKAMURA KIMIHIKO

---

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC DRY PROCESS TONER

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide electrophotographic dry process toners which are free of the degradation in image density and do not produce black dots on a photoreceptor when continuous copying of multiple sheets is performed.

SOLUTION: The electrophotographic dry process toners are formed by adhering a multi component oxide ( $TiO_2-SiO_2$ ) of titanium oxide and silica to the toner particles of the electrophotographic toners essentially consisting of the toner particles containing at least a binder resin and coloring agents.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-258520

(P2002-258520A)

(43)公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
G 0 3 G 9/08

識別記号  
3 7 4  
3 7 5

F I  
G 0 3 G 9/08

テマコート<sup>®</sup>(参考)  
3 7 4 2 H 0 0 6  
3 7 5

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全5頁)

(21)出願番号 特願2001-53872(P2001-53872)

(22)出願日 平成13年2月28日 (2001.2.28)

(71)出願人 000153591

株式会社巴川製紙所  
東京都中央区京橋1丁目5番15号

(72)発明者 中村 公彦  
静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社  
巴川製紙所化成品事業部内

(74)代理人 100074136  
弁理士 竹内 守

F ターム(参考) 2H005 AA08 CB07 CB13 DA10 EA07

(54)【発明の名称】 電子写真用乾式トナー

(57)【要約】

【課題】 多数枚の連続コピーをした場合に、画像濃度の低下もなく、感光体上に黒点の生じない電子写真用乾式トナーを提供する。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂と、着色剤とを含有するトナー粒子を主成分とする電子写真用トナーに於いて、前記トナー粒子の表面に酸化チタンとシリカとの複合酸化物 ( $TiO_2-SiO_2$ ) を付着してなる電子写真用乾式トナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも結着樹脂と、着色剤とを含有するトナー粒子を主成分とする電子写真用トナーに於いて、前記トナー粒子の表面に酸化チタンとシリカとの複合酸化物( $TiO_2-SiO_2$ )を付着してなることを特徴とする電子写真用乾式トナー。

【請求項2】トナー粒子100重量部に対して、酸化チタンとシリカとの複合酸化物( $TiO_2-SiO_2$ )が0.05～5重量部付着されていることを特徴とする請求項1記載の電子写真用乾式トナー。

【請求項3】酸化チタンとシリカとの複合酸化物( $TiO_2-SiO_2$ )が気相法により製造されたものであることを特徴とする請求項1記載の電子写真用乾式トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真複写機及びプリンター等に用いられる電子写真用乾式トナーに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】乾式現像剤は、結着樹脂中に着色剤を分散したトナーが用いられる一成分現像剤と、そのトナーにキャリアを混合した二成分現像剤とに大別され、前者を使用した現像方法としては、一成分現像方式が、又、後者を使用したものとして二成分現像方式が実用化されている。いずれの場合も、複写するに際しては、感光体に形成された静電潜像をこれらの現像剤で現像し、感光体上のトナーを紙等の被転写材に転写するものである。

【0003】このような乾式現像方式では、トナーの流動性を向上するためにトナー表面に疎水性シリカを付着させることが行われているが、負極性トナーの場合は、帯電性が高過ぎて画像濃度が十分得られない場合が生ずるという問題点を生じていた。又、強帶電のシリカが感光体上で核となり、これにトナー成分が堆積することによって、感光体上に黒点が発生し、画像欠陥となる問題点を有するものであった。又、トナー粒子の表面に酸化チタンを付着させてトナーの帶電量を低めに制御することにより、画像濃度の低下を防止することも提案されているが、この場合であっても感光体上の黒点の発生を十分に防止することは困難であった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、多数枚の連続コピーをした場合も画像濃度の低下がなく、かつ、感光体上に黒点の発生の少ない電子写真用乾式トナーを提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる問題を鋭意検討した結果、画像濃度の低下がなく、かつ感光体上に黒点の発生を防止できる電子写真用トナーを提供するもので、その概要は、以下に記載のとおりである。請求項1の発明は、少なくとも結着樹脂と、着色剤

とを含有するトナー粒子を主成分とする電子写真用トナーに於いて、前記トナー粒子の表面に酸化チタンとシリカとの複合酸化物( $TiO_2-SiO_2$ )を付着してなることを特徴とする電子写真用トナーであり、請求項2の発明は、トナー粒子100重量部に対して、酸化チタンとシリカとの複合酸化物( $TiO_2-SiO_2$ )が0.05～5重量部付着されていることを特徴とする請求項1記載の電子写真用乾式トナーであり、請求項3の発明は、酸化チタンとシリカとの複合酸化物( $TiO_2-SiO_2$ )が気相法により製造されたものであることを特徴とする請求項1記載の電子写真用乾式トナーである。

【0006】以下本発明を詳細に説明する。先ず本発明を構成するトナー粒子は、結着樹脂と着色剤を主成分としている。該樹脂としては、従来公知の種々のものが使用できる。例えば、ポリスチレン、ポリ- $\alpha$ -クロロスチレン、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、スチレン-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタレン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリルニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリルニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル等のスチレン系共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、それらの共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エボキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックス等が単独或いは混合して用いられる。

【0007】着色剤としては、カーボンブラック、アニリンブラック、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオクサレート、ランプブラック、ローズベンガル、ローダミン系染料又は顔料、アントラキノン系染料、モノゾゾ及びジスゾゾ系染料、キナクリドンマゼンタ顔料等が挙げられる。

【0008】着色剤がカーボンブラックの場合は、一次粒子径が25～70nm、特に30～55nmであり、比表

面積が $110\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるものが好ましい。このようなカーボンブラックを使用すると、溶融・混練による解碎性及び他の材料との分散性が良好である。着色剤の含有量は現像により可視像を形成することができるようなトナーを着色するに十分な量であればよく、例えば結着樹脂100重量部に対して2~20重量部が好ましい。2重量部未満では、着色効果が不十分であり、20重量部より多いと着色目的より多すぎて、トナーの性能を低下させる。

【0009】本発明で用いられる酸化チタンとシリカとの複合酸化物( $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ )は、酸化チタンとシリカとを構成成分とする気相法により製造される焼結物で、全

体的には両者が強く結合した均一構造のセラミックである。具体的には表1に示す昭和電工社製の商品名で上市されている、F-1S02, F-4S05, F-4S20及びF-6S10が本発明で使用できる。本発明において、トナー粒子の表面に当該複合酸化物を付着させると、トナー粒子と当該複合酸化物を混合し攪拌機にて攪拌して、該粒子の表面に当該複合酸化物をまぶした状態で付着してもよいし、又、両者の混合物を粒子表面改質機に投入し、該粒子の表面に当該複合酸化物の微粒子の一部を埋没させた状態でもよい。

【0010】

【表1】

銘柄	F-1S02	F-4S05	F-4S20	F-6S10
$\text{SiO}_2$ (%)	2	5	23	10
ルチル化率 (%)	4	6	4	4
BET表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )	22	51	56	104
Cl (%)	0.02	0.06	0.04	0.14
Al (ppm)	10>	10>	10>	10>
Fe (ppm)	10>	10>	10>	10>
強熱減量* (%)	0.3	0.7	0.8	1.7
色	白色	白色	白色	白色

\*は(900 °C, 1hr)

【0011】上記の酸化チタンとシリカとの複合酸化物は、トナー粒子100重量部に対して0.05~5重量部付着させることが好ましい。該複合体がトナー粒子100重量部に対して0.05重量部未満では、黒点の発生を防止に不十分であり、5重量部を超えて多いとカブリが大きくなり好ましくない。

【0012】本発明の電子写真用乾式トナーは他の添加剤、例えば荷電制御剤、離型剤等を含有していてもよい。荷電制御剤としては、例えば合金アゾ系染料、サリチル酸金属錯体、ニグロシン染料、第4級アンモニウム塩、トリフェニルメタン系制御剤、オイルブラック等の油溶性染料、ナフテン酸、サリチル酸、オクチル酸、及びそれらのマンガン、コバルト、鉄、亜鉛、アルミニウム、鉛等の金属塩、アルキルサリチル酸金属キレート等が挙げられる。

【0013】本発明の電子写真用乾式トナーに於いて、他の添加材として離型剤(滑材)を用いる場合、例えば低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン等のポリアルキレンワックス、パラフィンワックス、高級脂肪酸、脂肪酸アミド等が挙げられる。その添加量は結着樹

脂100重量部に対して0.1重量部が好ましい。荷電制御剤、離型剤等をトナーに含有させる方法としては、トナー内部に添加する内添の方法とトナー粒子の表面に付着する方法があるが、内添する場合が一般的である。そのほか、感光体を保護し、現像特性の劣化を防止して高品質の画像を得るために、高級脂肪酸、その金属塩等を適宜添加してもよい。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に実施例及び比較例により、本発明を更に詳細に説明する。なお、下記の例中の「部」は「重量部」を意味する。先ず以下にトナー粒子の配合例を示し、ついでこのトナー粒子に本発明で用いる酸化チタンとシリカとの複合酸化物( $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ )を付着してトナーとした実施例のトナーと、疎水性シリカのみ、もしくはこれと酸化チタンを併用してトナー粒子に付着してトナーとした比較例のトナーとを挙げてある。そして、これらの性能を比較試験した結果を表2及び表3に示してある。

【0015】

#### <トナー粒子の作製>

##### トナー粒子A

スチレン-アクリル酸エステル共重合樹脂

(三井化学社製 商品名: CPR-120)

100部

カーボンブラック(キャボット社製 商品名: REGAL 330R) 6部

クロム合金染料(オリエント化学工業社製 商品名: S-34) 1部

ポリエチレンワックス(クラリアント社製 商品名: PE-130) 3部

上記材料をスーパー ミキサーで混合後、エクストルーダーで溶融混合押出し、冷却固化後、ジエットミル、風力分級機にて粉碎分級し平均粒子径が $11\text{ }\mu\text{m}$ の母体トナーパーティクル粒子B

ポリエステル樹脂（三菱レーヨン社製 商品名：FC-644）	100部
カーボンブラック（キャボット社製 商品名：REGAL 330R）	6部
クロム含金染料（オリエント化学工業社製 商品名：S-34）	1部
ポリプロピレンワックス（三洋化成社製 商品名：ハイマー-660P）	3部

上記材料をスーパー ミキサーで混合後、エクストルーダーで溶融混合押出し、冷却固化後、ジエットミル、風力分級機にて粉碎分級し平均粒子径が $11\text{ }\mu\text{m}$ のトナー粒子を作製した。

#### 【0017】実施例1

トナー粒子A 100部に対して、酸化チタンとシリカとの複合酸化物 ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ) (昭和電工社製 商品名：F-4 S 20) 1.0部とをヘンシェルミキサーによって、該トナー粒子の表面に付着させ電子写真用乾式トナーを得た。

#### 【0018】実施例2

トナー粒子A 100部に対して、酸化チタンとシリカとの複合酸化物 ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ) (昭和電工社製 商品名：F-4 S 20) 2.0部をヘンシェルミキサーによって、該トナー粒子の表面に付着させ電子写真用乾式トナーを得た。

#### 【0019】実施例3

トナー粒子B 100部に対して、酸化チタンとシリカとの複合酸化物 ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ) (昭和電工社製 商品名：F-6 S 10) 1.0部をヘンシェルミキサーによって、該トナー粒子の表面に付着させ電子写真用乾式トナーを得た。

#### 【0020】実施例4

トナー粒子B 100部に対して、酸化チタンとシリカとの複合酸化物 ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ) (昭和電工社製 商品名：F-6 S 10) 2.0部をヘンシェルミキサーによって、該トナー粒子の表面に付着させ電子写真用乾式トナーを得た。

#### 【0021】比較例1

トナー粒子A 100部に対して、疎水性シリカ（日本アエロジル社製 商品名：R-972）1.0部をヘンシェルミキサーによって、該トナー粒子の表面に付着させ電子写真用乾式トナーを得た。

#### 【0022】比較例2

トナー粒子A 100部に対して、疎水性シリカ（日本アエロジル社製 商品名：R-972）0.5部と、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) (日本アエロジル社製 商品名：T-805) 0.5部とをヘンシェルミキサーによって、該トナー粒子の表面に付着させ電子写真用乾式トナーを得た。

一粒子を作製した。

#### 【0016】

#### 【0023】比較例3

トナー粒子A 100部に対して、疎水性シリカ（日本アエロジル社製 商品名：R-972）1.0部と、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) (日本アエロジル社製 商品名：T-805) 1.0部とをヘンシェルミキサーによって、該トナー粒子の表面に付着させ電子写真用乾式トナーを得た。

#### 【0024】比較例4

トナー粒子B 100部に対して、疎水性シリカ（日本アエロジル社製 商品名：R-972）1.0部をヘンシェルミキサーによって、該トナー粒子の表面に付着させ電子写真用乾式トナーを得た。

#### 【0025】比較例5

トナー粒子B 100部に対して、疎水性シリカ（日本アエロジル社製 商品名：R-972）0.5部と、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) (日本アエロジル社製 商品名：T-805) 0.5部とをヘンシェルミキサーによって、該トナー粒子の表面に付着させ電子写真用乾式トナーを得た。

#### 【0026】比較例6

トナー粒子B 100部に対して、疎水性シリカ（日本アエロジル社製 商品名：R-972）1.0部と、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) (日本アエロジル社製 商品名：T-805) 1.0部とをヘンシェルミキサーによって、該トナー粒子の表面に付着させ電子写真用乾式トナーを得た。

【0027】<評価試験1：二成分現像方式の場合>上記実施例1, 2及び比較例1, 2, 3で得られたトナー5部と平均粒子径 $90\text{ }\mu\text{m}$ のフェライトキャリア95部を混合して現像剤を作製し、市販の二成分現像方式を使用した複写機（コピースピード：横型A4用紙を60枚／分）にて連続して50,000枚のコピーを行い、その連続コピーの前後での画像特性を調べた。その結果は表2に示すとおりである。なお、又画像濃度は、マクベス反射濃度計により、カブリはハンター白色度により評価した。更に又、黒点は視覚判定を行い、○は発生なし、×は発生を示す。

#### 【0028】

#### 【表2】

		画像濃度	カブリ	黒点
実施例1	初期	1.41	0.3	○
	5000枚後	1.41	0.4	○
実施例2	初期	1.44	0.6	○
	5000枚後	1.44	0.6	○
比較例1	初期	1.23	0.5	○
	5000枚後	1.13	0.7	×
比較例2	初期	1.41	0.7	○
	5000枚後	1.40	0.9	×
比較例3	初期	1.42	0.8	○
	5000枚後	1.42	0.9	×

【0029】これによれば、実施例1及び2では50,000枚のコピーの前後では大きな差は認められず、良好であった。一方比較例1では初期より画像濃度が低く許容外で推移し、感光体上に多数の黒点が発生するとともに、画像上にも黒点が見られた。又、比較例2では、初期は良好であったが、50,000枚後は比較例1と同様に黒点が発生した。比較例3では50,000枚後に前述の黒点が無数に発生した。

【0030】<評価試験2：非磁性一成分現像方式の場合>実施例3, 4及び比較例4, 5, 6の各々のトナー

		画像濃度	カブリ	黒点
実施例3	初期	1.45	0.4	○
	5000枚後	1.44	0.4	○
実施例4	初期	1.47	0.6	○
	5000枚後	1.47	0.6	○
比較例4	初期	1.24	0.5	○
	5000枚後	1.15	0.6	×
比較例5	初期	1.43	0.8	○
	5000枚後	1.42	0.8	×
比較例6	初期	1.45	0.9	○
	5000枚後	1.44	0.9	×

【0032】実施例3及び4は5,000枚のプリントの前後で大きな差が見られず良好であったが、比較例4では初期より画像濃度が低く許容外で推移し、感光体上にも黒点が見られた。又、比較例5では初期は良好であったが、5,000枚のプリント後には比較例4と同様に黒点が発生した。比較例6では5,000枚のプリント

にて、市販の非磁性1成分現像方式を使用したレーザープリンター（NEC社製商品名：マルチライタ2000XE）にて連続して5,000枚のプリントを行い、その前後での画像特性を調べた。その結果は表3に示すとおりである。なお、この場合に於いても画像濃度は、マクベス反射濃度計により、カブリはハンター白色度により評価した。更に又、黒点は視覚判定で行い、○は発生なし、×は発生を示す。

### 【0031】

【表3】

ト後には前述の黒点が無数に発生した。

### 【0033】

【発明の効果】本発明によれば、画像濃度が5,000枚、50,000枚という多数枚コピーでも殆ど変わらず、カブリも少なく、感光体上に黒点の発生も全くないトナーを比較的安価に提供することができる。